

Tartu Ülikool
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond
Ökoloogia ja maateaduste instituut
Geoloogia osakond

Joanna Kõrtsmann

**PÕLEVKIVIÕLITÖÖSTUSE TAHKE SOOJUSKANDJA
(TSK) TUHA TSEMENTEERUMINE TÖÖSTUSLIKU
REOVEE KASUTAMISEL**

Bakalaureusetöö geoloogias (12 EAP)

Juhendaja: Annette Talpsep

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev

Tartu 2014

Sisukord

1. Sissejuhatus	3
2. Kirjanduse ülevaade	4
2.1 Põlevkivi	4
2.2 Põlevkiviõlitööstus Eestis	5
2.3 Põlevkiviõlitööstuse tahked jäätmed	6
2.4 Põlevkiviõlitööstuse reovesi	7
3. Materjal ja metoodika	9
3.1 Katsekehade valmistamine	9
3.2 Survetugevus ja füüsilised omadused	10
3.3 Mineraloogiline koostis	11
4. Tulemused ja arutelu	12
4.1 Survetugevus	12
4.2 Füüsilised omadused	14
4.3 Mineraloogiline koostis	16
5. Kokkuvõte ja järeldused	19
Tänuavaldused	20
Kasutatud kirjandus	21
Summary	23
Lisad	25

1. Sissejuhatus

Eesti tähtsaim maavara on hele-kollakaspruun põlevkivi, mida kutsutakse kukersiidiks. Seda põletatakse energeetilise kütuse saamiseks, töödeldakse termiliselt õli ja gaasi tootmiseks ja kasutatakse põlevkivi mineraalosa. Kuna maailma naftavarud kahanevad, ollakse sunnitud tähelepanu pöörama võimalikele asendusvõimalustele. Seetõttu suureneb ka õlitootmine ja selle jääkide kasvamine. Põlevkiviõli tootmiseks on Eestis kasutusel kaks erinevat tehnoloogiat: gaasigeneraatorid, mille kasutamisel tekib jäätmena poolkoksi, ja tahke soojuskandja generaatorid, millega tekib tahke soojuskandja (TSK) tuhk, mis sarnaneb elektriijaamades põlevkivi põletamisel tekkivale tuhale. Õlitööstuse jäätmeid on ohtlikud jäätmed ja nende taaskasutus on väga väike ja seetõttu ladestatakse need prügilatesse.

Kuna TSK tuha osakaal on siiani olnud väike, on seda vähem uuritud. Kuid kõik Eesti põlevkiviõli tootjad on liikumas TSK retortide kasutamise poole ja seega kasvab ka tekkiva TSK tuha maht. TSK tuhka on siiani ladestatud kas koos poolkoksi või põletamisel tekkiva tuhaga, kuid kuna mahud suurenevad, on vaja välja töötada optimaalne ladestustehnoloogia, mis väldiks TSK tuha tolumist ning võimaldaks rajada mehaaniliselt stabiilse, vett halvasti juhtiva monoliitse jäätmemassi. Eelnevalt on teada, et veega kokkupuutel tsementeerub TSK tuhk hästi – 90 päevaga kasvas laboritingimustes survetugevus 6 MPa-ni (Talviste et al., 2013) ning erinevalt põletamisel tekkivas tuhast (Talviste, 2008) ei esinenud sellel aja jooksul märkimisväärset pragunemist ja paisumist, mis suurendaks veejuhtivust.

TSK tuha ladestamiseks ja tsementeerimiseks kulub palju vett ning puhta põhjavee kokkuhoiu mõttes võiks proovida kasutada tööstuslikku reovett, mis tekib õlitootmise protsessis. Defenoleeritud vesi tekib fenooliveest, millest on eraldatud fenooli ja seetõttu on nende sisaldus langenud. Õlitustatud vesi saadakse, kui olme- ja tööstusvesi puhastatakse õlijääkidest. Kui tsementeerumise käigus seotakse vees sisalduvad ohtlikud ühendid püsivalt TSK tuha massi, ei peaks kulutama lisaenergiat ka vee puhastamisele.

Eeltoodust lähtuvalt on käesolev bakalaureusetöö eesmärgiks uurida, kuidas mõjutab õlitööstuses tekkiva defenoleeritud vee ja õlitustatud vee kasutamine TSK tuha tsementeerumist ja tugevuse kujunemist võrreldes puhta veega.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1 Põlevkivi

Põlevkivi, mis on köitnud tähelepanu sajandeid, on kivim, mis sisaldab nii palju orgaanilist materjali, et see põleb suure temperatuuri juures. Põhilisteks põlevateks keemilisteks elementideks on süsinik (65–83%) ja vesinik (7–11%) ning vähesel määral väävel. Põlevkivid koosnevad mineraalosast, mis on karbonaatne või silikaate, ning kerogeenist, mis on põlevkivi orgaaniline aines. Viimase sisaldus varieerub 5–70% ja tööstuslikuks alampiiriks on 15% (Aaloe et al., 2007; Kattai, 2003). Põlevkivi on laialt levinud ja seda leidub kõikidel kontinentidel, kuid erineval hulgal ja eri leiukohtade tihedusega. On teada üle 600 põlevkivi leiukoha (Kattai jt., 2000). See on moodustunud kõikides geoloogilistes ajastutes, Kambriumist Kvaternaarini välja, kuid tekkimise maksimum oli Karboni, Permi ja Juura ajastutel. (Aarna, 1989)

Eestis esineb põlevkivi kahel tasemel, kuid praegu kaevandatakse ja kasutatakse vaid Ülem-Ordoviitsiumi Kukruse lademe hele-kollakaspruuni põlevkivi – kukersiiti. Kõige paksemad kihid on Rakvere ja Narva vahel Eesti põlevkivileiukohas, mille üldpindala on 2973 km² ning sellest maardlate pindala omakorda 1700 km² (Kattai jt., 2000). Põhja pool on kukersiidi kihid maapinnale lähedal ja seetõttu saab kasutada pealmaakaevandust ja madalat allmaakaevandust, lõuna poole liikudes laskuvad põlevkivikihid sügavamale, umbes 2–4 meetrit langeb 1 km kohta. (Aaloe et al., 2007)

Kukersiit koosneb kahest osast: orgaanilisest aineist ehk kerogeenist (10–65%) ja mineraalsest osast, mis jaguneb karbonaatseks (kaltsiit, dolomiit) (15–70%) ning terrigeenseks osaks (hüdrovilk, kvarts, plagioklass) (15–40%) (Kattai, 2003). Orgaaniline aine sisaldab peale süsiniku (76–78%) ja vesiniku (9–10%) ka palju hapnikku (9–12%) ja natukene lämmastikku (0,2–0,5%) ning väävlit (1–2%). Kukersiidi omapäraks on orgaanilises aines kloori esinemine (0,1–0,9%) (Veiderma, 2003).

See on tähtsaim maavara (Eestile) ja tänu kukersiidile saavutati energeetiline sõltumatus. Eesti kukersiidimaardla, mis on arvel maavaravarude koondbilansis, on Balti levila kõige parema kvaliteediga, suurima kaevandamismahuga ja samuti suurima pindalaga maardla, umbkaudu 3000 km² (Raukas & Teedumäe, 1997). Põlevkivivaru Eestis on suur, selle hinnanguline koguväru on ligikaudu viis miljardit tonn (Ots, 2004). Eeluuringu tasemel on geoloogiliselt uuritud ka Tapa leiukohta, kus hetkel põlevkivivaru arvel ei ole, kuid see

võib muutuda ja majanduslikult tähtsaks saada pärast Eesti kukersiidimaardla põlevkivivaru ammendamist (Kattai jt., 2000).

2.2 Põlevkiviõlitööstus Eestis

Põlevkivi kasutamisel on Eestis välja arenenud kolm põhisuunda, milleks on põletamine energeetilise kütusena elektri tootmiseks (80–82% kaevandatud põlevkivist), termiline töötlemine õli ja gaasi tootmiseks (15–17%) ja põlevkivi mineraalosa kasutamine tsemenditööstuses (2–3%) (Kattai jt., 2000).

Põlevkivi termilise lagunemise tähtsaim saadus on põlevkiviõli, mida aina sagedamini vaadeldakse loodusliku nafta võimaliku asendajana. Põlevkivi orgaaniline aine laguneb utmisel kuumuse mõjul õliks, gaasiks, pürogeneetiliseks veeks ja tahkeks jäägiks (Ots, 2004). Protsessi käigus kuumutati põlevkivi kuni õliaurude eraldumiseni, mille kondenseerimisel saadaksegi põlevkiviõli. 1924. aastal, kui Kohtla-Järvele ehitati esimene õlitehas, hakati Eestis põlevkiviõli tööstuslikult tootma (Kattai, 2003). Kukersiidist saadav õli on paljude ühendite segu: alkaanid, alkeenid, aromaatsed süsivesinikud (~ 35%), karboksüülhapped (~ 25%), hapnikuühendid (~ 35%), väävliühendid (~ 35%). Õlisaagis on 60–70%, see sõltub vesiniku sisaldusest kukersiidis. (Aarna, 1989) Põlevkiviõlist toodetakse immutusõli, elektroodkoksi, teebituumenit, lakke, mastikseid ja vedelkütuseid, nagu kütteõli, autobensiini, diiselmootorit ja petrooleumi (Kattai, 2003). Põlevkivi utmisel kõrvalproduktina generaatorites tekkiva gaasi kütteväärtus on madal (3,1–4,5 MJ/m³) ja seetõttu sobib see vaid põletamiseks uttegeneraatoris või tehnoloogilise auru tootmiseks katlamajas. Õlist eralduvaid fenooli kasutatakse parkainete, liimvaikude, lakkide ja teiste produktide tootmisel. (Kattai jt., 2000)

Põlevkiviõli tootmiseks on Eestis kasutatud erinevaid uttesüsteeme, kuid praeguseks kasutusel olevad meetodid saab põhimõtteliselt jagada kaheks – gaasigeneraatori meetod ja tahke soojuskandja (TSK) meetod. Gaasigeneraatori meetodi (nt. Kiviter tehnoloogia) puhul saadakse põlevkivi termiliseks lagundamiseks vajalik soojus utmisel moodustunud gaasi põletamisel ehk soojuskandjaks on kuum gaas. Protsess toimub vertikaalses, soojuskandja põikvoolulise liikumisega generaatoris. Selle tehnoloogiaga on võimalik töödelda erineva kvaliteediga põlevkivi, ka tükipõlevkivi, milles on orgaanilise aine sisaldus ligi 35%, valdavalt kasutatakse fraktsiooni 25–125 mm. (Kattai, 2003, Ritso jt., 2013). TSK meetodil (nt. Galoter, Petroter ja Enefit tehnoloogiad) on soojuse kandjaks protsessis endas tekkiv kuum tahke jääk – poolkok. TSK meetodil kasutatakse

peenpõlevkivi fraktsiooniga 0–25 mm, mida töödeldakse tahke soojuskandjaga. (Kattai, 2003, Ritso jt., 2013) TSK tehnoloogia võimaldab kasutada ka madalama orgaanilise aine sisaldusega põlevkivi (Kattai, 2003).

2.3 Põlevkiviõlitööstuse tahked jäätmed

Kuna põlevkivi orgaanilise aine sisaldus on üsna väike ja tuhasus suur (45–50%), siis põletamisel ja utmisel tekib kõikides põlevkivitööstuse harudes (kaevandamine, põletamine, termiline töötlemine) suurtes kogustes jäätmeid, mille taaskasutusprotsent on väike.

Kuna kõige rohkem põlevkivi kasutatakse elektrijaamades, on ka seal tekkiv jääde, põlevkivituhk, mahult esimesel kohal. Aastaga tekitatakse umbkaudu 5–7 miljonit tonni põlevkivituhka (Eesti Statistikaamet, 2014). Põlevkivituhk on heleda värvusega mineraalne aine, kus põhilisteks mineraalideks on lubi (CaO), mille sisaldus on 30–60% ja kvarts 20–50% (Raukas & Teedumäe, 1997), kuid sisaldab ka hulgaliselt muid faase. Tuhk ladestatakse hüdrotranspordil tuhaplatoodele, kus see settides ja kuivades kivistub. Õlitööstuses tekib jäätmeid – poolkoksi ja TSK tuhka – kordades vähem, kuid neid peetakse keskkonnale ohtlikumaks, kuna lisaks kõrgele leeliselisusele sisaldavad need orgaanilise aine jääke (Sedman, 2013). Just suur jääkorgaanika sisaldus on see, mis põhjustab mägede isesüttimist (Mõtsep, 2010). Põlevkivi termilise töötlemisega kaasnevatel jäätmetel on kõrge leeliselisus ja seetõttu liigitatakse need ohtlike jäätmete alla.

Poolkoks tekib gaasigeneraatormeetodil põlevkiviõli tootmises. See on tahke materjal, mis on musta värvusega, erineva terasuurusega, poorne, tugevalt leeliselise reaktsiooniga (pH 12–13) ja mehaaniliselt nõrk. Poolkoks koosneb põhiliselt muutumata ja osaliselt termilise töötlemise käigus muundunud põlevkivi mineraalsest ainest, kuid sisaldab lisaks umbes 10–13% orgaanilist ainet, peamiselt süsinikuna (Kattai, 2003). Jäägid võivad sisaldada veel vees lahustuvaid sulfiide, kantserogeenseid aroomaatseid süsivesinikke ja fenoole (Kattai jt., 2000).

TSK tuhk on lähedane põlevkivituhale ja on leeliselisem kui generaatorite poolkoks. Tänu tahke soojuskandja meetodile on orgaanilise aine sisaldus TSK tuhas ainult mõni protsent, see annab jäätmele tumeda värvuse (Sedman, 2013). TSK tuhk on suhteliselt hästi sorteeritud materjal, kus domineerib aleuriidi fraktsioon (Talviste et al., 2013). Varasemas

uuringsus leiti, et keskmiselt sisaldab TSK tuhk 31% kaltsiiti, 15% kvartsi, 15% kaaliumpäevakivi ja 7% dolomiiti, mis sisalduvad samuti töötlemata põlevkivis (Sedman, 2013). TSK tuhk ei sisalda põhilisi reostusaineid, nagu fenool ja süsivesinikud (Kattai, 2003).

Ülevaatlikke andmeid Eesti TSK meetodil tekkiva TSK tuha kohta on väga vähe. Seni on TSK tuhka koos põlevkivituhaga ladestatud, kuid uute võimsate suure tootlikkusega TSK retortite tõttu kasvab TSK tuha osakaal ja seetõttu on tekkinud vajadus hästi planeeritud ladestamismeetodi järele, et prügilad oleksid mehaaniliselt stabiilsed ja madala veejuhtivusega. (Talviste et al., 2013)

2.4 Põlevkiviõlitööstuse reovesi

Õlitootmise käigus tekib suurtes kogustes kahte tüüpi reovett: fenoolivesi ning olme- ja tööstusvesi. Tekkivate tehnoloogiliste heitvete kogused on märkimisväärsed: summaarselt kuni 1,36 mln m³/a. Seega ühe tonni ümbertöödeldava põlevkivi kohta moodustab umbes 0,807 m³ heitvett. Üle 90% Eestis tarbitavast veest kasutatakse põlevkivi kaevandamise ja muude tegevustega seoses (Kahru & Põllumaa, 2005). Näitajad on toodud VKG Oil AS andmete põhjal.

2.4.1 Defenoleeritud vesi

Põlevkivi töötlemisel gaasigeneraatorites ja saadava toorõli ümbertöötlemisel tekib suures koguses (aastas kuni 373 000 tonni) fenoolvett, mis vajab eraldi käitlemist ehk defenoleerimist. Fenoolvees on summaarne fenoolide sisaldus enne defenoleerimist keskmiselt 5–11 g/l ja vee pH on 4,9–5,3. Lisaks fenoolidele sisaldab fenoolvesi palju ketoone (põhiliselt atsetooni), mille sisaldus on kuni 0,4 g/l, lenduvaid happeid (põhiliselt äädikhapet) kuni 0,8 g/l ning lisaks ammoniaaki 0,2–0,4 g/l kohta. Lisaks sisaldab fenoolvesi veel püridiinirea aluseid kuni 0,04 g/l, mistõttu on fenoolveel tugev spetsiifiline lõhn. (Liblik jt., 2008)

Auru-gaasisegu kondenseerimisprotsessis kogu tekkiv fenoolvesi suunatakse edasi õliettevalmistusele, pärast mida suunatakse see eelpuhastamata defenoleerimisele Järve Biopuhastus OÜ regionaalsetele biopuhastusseadmetele, kus see täiendavalt setitatakse vastavates mahutites ja suunatakse edasi ekstraktsioonikolonnidesse, kus toimub fenoolide

ekstraheerimine vesilahusest. Pärast defenoleerimist jäävad lenduvad happed ja aluselised ühendid (ammoniaak, püridiinalused) fenoolvette. Ketoonide sisaldus väheneb, fenoolide sisaldus langeb 0,2–0,7 g/l peale. Defenoleeritud ehk fenoolitustatud vesi tekibki defenolatsiooniseadmes, kus veest eraldatakse fenoolid. (Liblik jt., 2008)

TSK-seadmel tekib fenoolvett vähe, kuni 19 000 t/a, ning see suunatakse seadme aerofontäänkatlasse põletamiseks. Oma koostiselt sisaldab tekkiv fenoolvesi üldiselt vähe summaarseid fenoolide (kuni 2 g/l) ning on suhteliselt kõrge üldväävli sisaldusega (kuni 0,2 g/l). Veel sisaldab see kloriide, karboksüülhappeid ja lämmastikuühendeid. (Liblik jt., 2008)

2.4.2 Õlitustatud vesi

Olme- ja tööstusvesi läbib heitvee õlitustamiseseadme, kus vesi puhastatakse õlijääkidest. Nii tekib õlitustatud vesi. Nii defenoleeritud kui ka õlitustatud lähevad edasi Kohtla-Järve biopuhastisse. Õlitustatud vett tekib umbes 421 000 m³ aastas. Saasteaineteks vees on BHT₇ (242 t/a), fenoolid (48,4 t/a), naftaproduktid 5,1 t/a ja SO₄²⁻ (430 t/a). Üldine lämmastikusisaldus on 15,1 t/a ja heljumit ei ole. (Liblik jt., 2008)

Tehnoloogiaprotsessidest lähtuvalt suunatakse tekkiv olme- ja tööstusvesi õlidest puhastamiseks kanalisatsiooni kaudu eelpuhastusele AS VKG Oil õlitustamiseseadmesse. Reovesi puhastatakse nõuetele vastavalt, saadakse õlitustatud vesi. Suurem kogus reaktsioonivett saadakse eeltöötamise protsessist. Seejärel suunatakse see edasi Järve Biopuhastus OÜ regionaalsetele biopuhastusseadmetele, kus toimub reovee kogumine, ümberpumpamine, puhastamine ning puhta vee juhtimine Soome lahte süvamerelase kaudu. Vähendamaks heitveest pärinevat koormust suublasse, tuleb reoveest eemaldada lahustuvad ja mittelahustuvad reoained vastavate tehnikatega. (Ritso jt., 2013)

3. Materjal ja metoodika

Värske TSK (tahke soojuskandja) tuhk saadi 28.01.2014 AS Viru Keemia Grupilt. Värske tuhk oli jahutatud ja seda säilitati suletud plastanumates kuni katsekehade valmistamiseni. Tsementeerumise uurimiseks kasutati kolme erinevat vett:

1. defenoleeritud vesi
2. õlitustatud vesi
3. puhas vesi.

Defenoliseeritud ja õlitustatud vesi võeti otse AS Viru Keemia Grupi torustikest samal päeval kui TSK tuhki. Puhta veena kasutati Tartu Ülikooli Chemicumi õppehoone kraanivett.

3.1 Katsekehade valmistamine

Katsekehad valmistati 13.02.2014 TÜ geoloogia osakonnas.

Katsekehade valmistamiseks segati käsitsi ämbrites kokku õiges vahekorras värske kuiv TSK tuhk ja veed:

1. puhas vesi (joonistel ja tabelites tähisega A)
2. defenoleeritud vesi (tähisega B)
3. õlitustatud vesi (tähisega C).

Kõikide vete puhul tehti proovid kolme erineva veeküllastusastmega (% maksimaalsest veesisaldusest): 50%, 75% ja 100%. Kokku tehti 9 erinevat segu. Veeküllastusastmega 50% oli saadud tuha ja vee segu pude, 75% juures oli materjal samuti üpriski pude ja sarnanes 50% veeküllastusastmel saadud proovidega. 100% veeküllastusastmega proovid olid vesised ja voolavad.

Defenoleeritud veega kokkusegades hakkas TSK tuhk koheselt aktiivselt reageerima ja tekkis ammoniaak, eraldus ebameeldiv lõhn. Kõige aktiivsem oli reaktsioon 50% veeküllastusastmega, aga ka 75% juures. 100% veeküllastuse juures lõhn nii tugev ei olnud. Vaatamata ootamatule reaktsioonile jätkati katseid ka nende segudega.

Igast segust valmistati 15 katsekeha (iga etapi kohta 5 paralleelproovi), kokku 135 tükki. Selleks suruti kokku segatud proovimass PVC plastikust silindrilistesse kestadesse (diameeter 2,3 cm, kõrgus umbes 3,5 cm), mis olid alt kinni teibitud, vältimaks veel

tsementeerumata proovi väljavalgumist. Proovid suleti kilega, mis ei olnud absoluutselt õhutihe, kuid takistas siiski vee aurumist. Proove hoiti kiles, et imiteerida reaalsel ladustamisel esinevaid tingimusi, kus ladustatav materjal mattub lisanduva materjali alla ja seetõttu on selle kuivamine ja õhust CO₂ difundeerimine aeglustatud. Proove säilitati kuni katsete tegemiseni laboritingimustes kile sees.

Hilisema kontrolli käigus selgus, et puhta veega 75% küllastusega kokku segatud materjalil oli algne veesisaldus olnud mõnevõrra suurem, kuid selleks ajaks ei olnud võimalik enam uusi katsekehasid valmistama hakata. Lihtsuse huvides on neid katsekehasid siiski läbivalt tähistatud 75%-ga.

3.2 Survetugevus ja füüsikalised omadused

Survetugevuse ja füüsikaliste omaduste (veesisaldus, tihedus, kuivtihedus) katsed viidi läbi TÜ geoloogia osakonna sedimentoloogialaboris 7, 28 ja 90 päeva pärast katsekehade valmistamist.

Survetugevuse määramiseks kasutati Com-Ten Industries DFM5000 automaatset survepressi (maksimaalne koormus 4400 N, jõumeetri liikumiskiirus 12,7 mm/min, lugem 4 x sekundis). Survepressi avaldab katsekehale ühetelgset kasvavat normaalpinget, kuni katsekeha puruneb, nii saab teada maksimum jõud njuutonites, mis näitab materjali tugevust. Survetugevuse arvutamiseks jagati maksimumjõud proovi ristlõike pindalaga.

Enne survetugevuse katset eemaldati katsekehad kilest ja topsikust, seejärel lihviti silindrilise katsekeha otsad liivapaberi ja viiliga siledaks, et survepress rakendaks survet ühtlaselt. Kõik katsekehad kaaluti ja mõõdeti nihikuga nende kõrgus, et hiljem proovide veesisaldus, tihedus ja kuivtihedus arvutada. Osad katsekehad olid oodatust kehvema kvaliteediga (ebakorrapärase kuju, tühimikega) ja neid ei arvestatud seetõttu keskmiste tulemuste arvutamisel.

Pärast survetugevuse katset määrati purustatud proovidel veesisaldus, kaaludes proove enne ja pärast 24 h 105 °C juures kuivatamist. Töö optimeerimiseks segati veesisalduse määramiseks segati ühesuguse vee ja sama küllastusastmega proovide materjal kokku. Proovikehade tihedus arvutati eelnevalt mõõdetud massi ja ruumala põhjal, kuivtihedus arvutati tiheduse ja veesisalduse järgi, kasutades valemit $\rho_d = \rho / (1 + w)$, kus ρ_d on kuivtihedus, ρ tihedus ja w veesisaldus (Coduto, 1999).

3.3 Mineraloogiline koostis

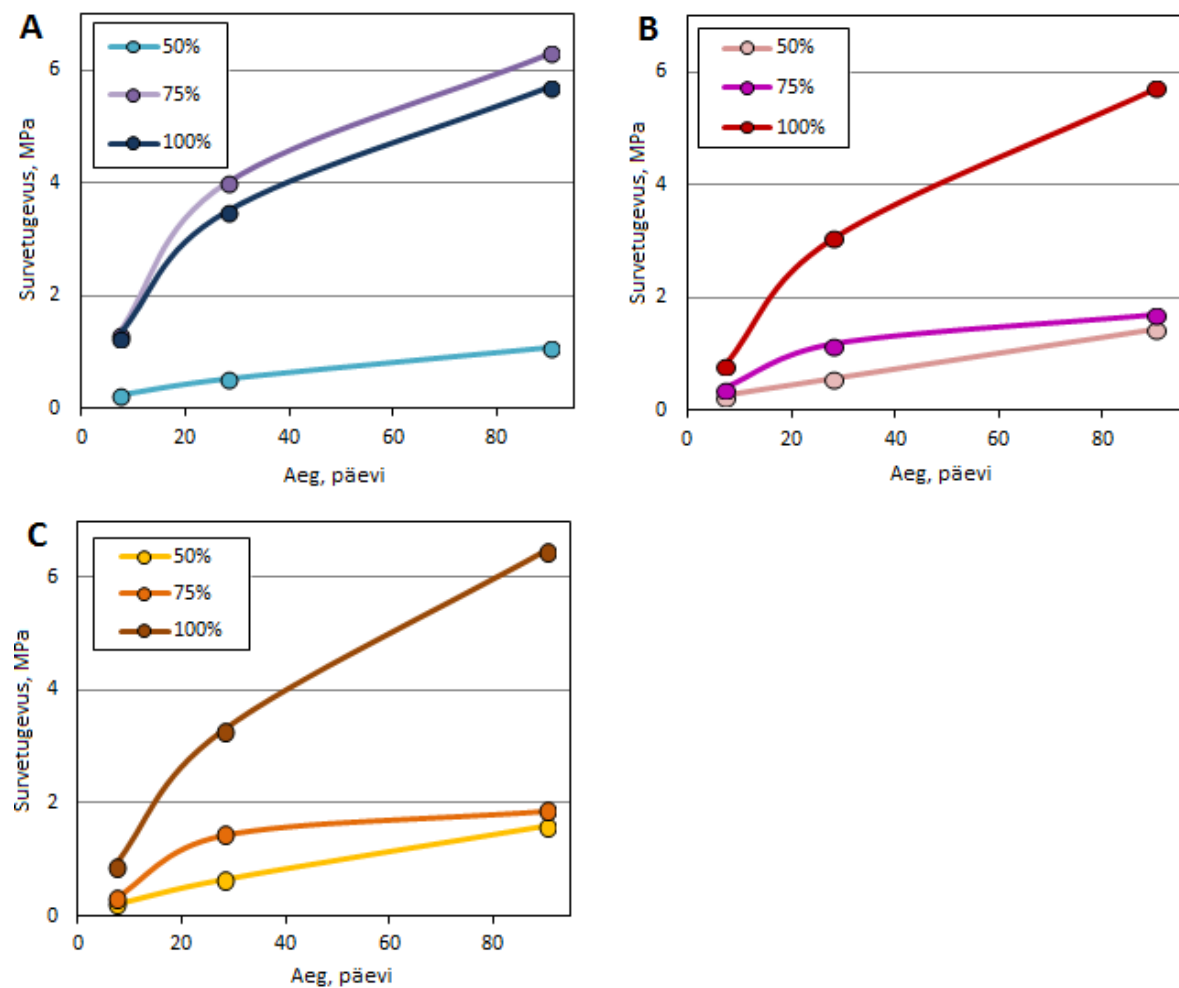
Mineraloogiline koostis määrati algsel TSK tuhal ning survetugevuse katsetes alles jäänud purustatud ja kuivatatud materjalil 7, 28 ja 90 päeva pärast katsekehade valmistamist. Kasutati sama kokku segatud ja homogeniseeritud materjali, millel oli eelnevalt määratud veesisaldus.

Mineraloogiline koostis määrati TÜ geoloogia osakonnas XRD difraktomeetril Bruker D8 Advance. Eelnevalt kuivatatud ja peenestatud proovidest valmistati orienteerimata pulberpreparaadid. Mineraalide kvalitatiivne ja kvantitatiivne interpretatsioon tehti Topas 4.0 koodiga.

4. Tulemused ja arutelu

4.1 Survetugevus

Survetugevuskatsed tehti 7, 28 ja 90 päeva pärast proovide kokkusegamist. Survetugevuse muutumine on näha Joonisel 1, kus on toodud survetugevuste keskmised väärtused igal katseetapil erinevate vete kaupa. Keskmiste väärtuste arvutamisel ei arvestatud katsekehasid, mis olid halva kvaliteediga, näiteks ebakorrapärase kuju või tühimikega. Üksikud mõõtmistulemused 7., 28. ja 90. päeval on toodud vastavalt Lisades 1, 2 ja 3.



Joonis 1. Erinevate vetega segatud TSK tuha keskmine survetugevus 7, 28 ja 90 päeval. A – puhas vesi, B – defenoleeritud vesi, C – õlitustatud vesi.

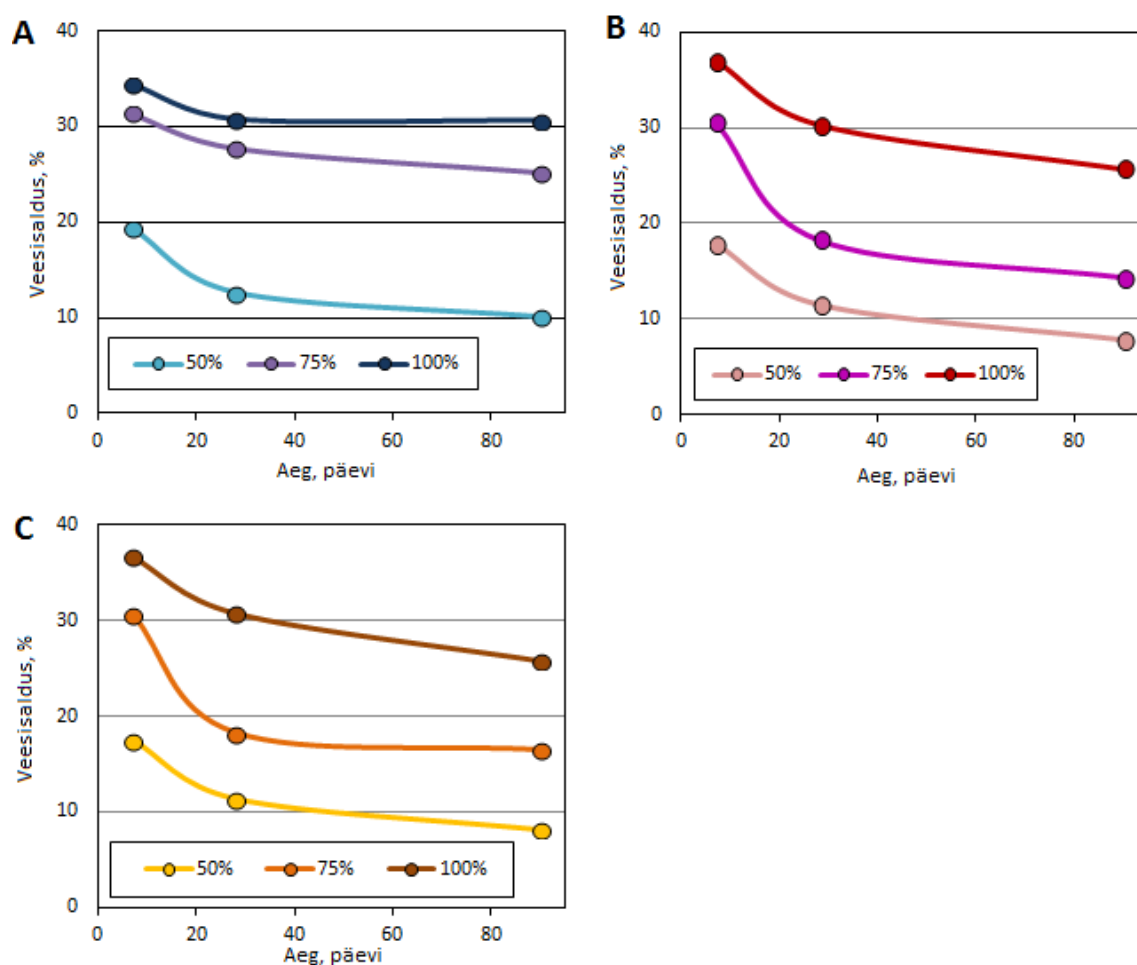
Kõikidel segudel kasvas survetugevus ajas, seejuures oli katseperioodi esimeses pooles survetugevuse kasvamine üldiselt kiirem kui teises pooles. Kõige madalamad survetugevuse väärtused mõõdeti 7. päeval, suurimad 90. päeval. 7. päeval jäi kõikide segude survetugevus vahemikku 0,12 kuni 1,39 MPa, 90. päevaks aga oli tõusnud sõltuvalt veeküllastusastmest ja kasutatud veest maksimaalselt kuni 6,5 MPa-ni. Survetugevuse maksimaalne väärtus on võrreldav Talviste et al. (2013) tulemustega – sorteerimata ja 100%-lise veeküllastusega kokku segatud TSK tuhk jõudis survetugevuse väärtuseni >6 MPa.

Survetugevuse kasvamine on otseselt sõltuvuses veesisaldusest – üldiselt kasvab koos veeküllastusastme tõusuga ka survetugevus: kõige madalamad on survetugevuse väärtused 50% juures, kasvades 100% puhul märgatavalt. Siin tuleb aga sisse erinevus puhta vee ning reovete vahel. Viimastel on 100% juures survetugevus märgatavalt suurem kui 50% ja 75% küllastusastmega proovidel, mis erinevad omavahel suhteliselt vähe (Joonis 1). Puhta vee puhul aga on 100% ja 75% erinevus praktiliselt olematu ning keskmise väärtuse põhjal on 75% küllastusastmega proovid saavutanud lausa suurema tugevuse (Joonis 1). Viimane võib tuleneda sellest, et puhtal veel 75% oli arvestatud keskmine tulemus kolmest katsekehast, kuid 100% 5 proovist, seega on keskmine väärtus vähem usaldusväärne. Puhta vee proovide survetugevuse suur erinevus reovetega veeküllastusastmel 75% tuleneb ka sellest, et katsekehade jaoks segude valmistamisel tekkis viga ja algne veesisaldusoli tegelikult suurem.

Saamaks aru, kas reovee kasutamine mõjutab TSK tuha tsementeerumist ja tugevuse kujunemist, tuleb võrrelda defenoleeritud ja õlitustatud veega tehtud segude tulemusi puhta vee omadega. Selgub, et kõigi kolme veega tehtud proovide omadused olid tegelikult küllaltki sarnased, vaid katseperioodi esimeses pooles on reovetega tehtud segudel keskmine survetugevus võrreldes puhta veega segudega mõnevõrra väiksem. Selles saab järeldada, et reovee kasutamine mõjutab tsementeerumist ja tugevuse kujunemist vaid alguses ja suurem erinevus tuleb sisse algse materjali veeküllastusastmest. Mida tugevamalt tsementeerumine toimub, seda tõenäolisemalt on ka reovetes esinevad komponendid sinna seotud. Survetugevus ei iseloomusta potentsiaalset leostumist, kuid eelnevast väitest võib järeldada, et reovett saab kasutada musta tuha tsementeerumiseks, kuna vees sisalduvad ohtlikud ühendid seotakse tsementeerumisel püsivalt ladestusse. Sel juhul ei ole vajalik kulutada lisaenergiat vee puhastamisele.

4.2 Füüsilised omadused

Veesisaldus arvutati vee ja tahke osa masside suhtena. Joonisel 2 on näha, et vaatamata kiles säilitamisele on kõikidel proovidel veesisaldus katseperioodi jooksul vähenenud, kuna kile polnud taotluslikult absoluutselt õhutihe. Esimeses pooles (7–28 päeva) oli veesisalduse vähenemine kiirem (sarnaselt survetugevuse kasvule). Veesisaldus sõltub algsest veeküllastusastmest, olles loomulikult suurem 100%-lise ja väiksem 50%-lise küllastusastmega proovidel. Sama tendents jätkus terve katseperioodi jooksul. Veesisaldus ei sõltu kasutatud vee tüübist (Joonis 2).

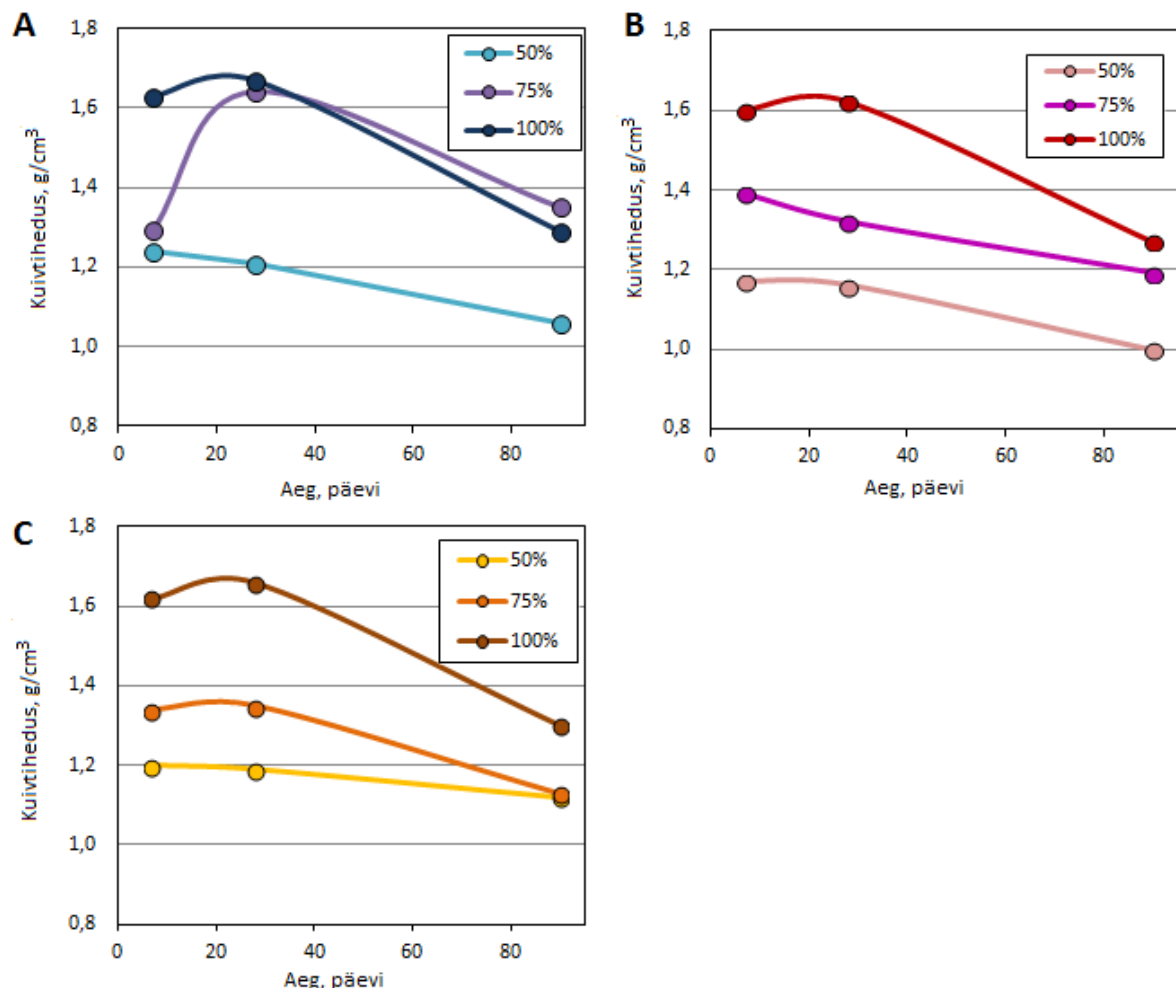


Joonis 2. Erinevate vetega segatud TSK tuha keskmine veesisaldus 7, 28 ja 90 päeval. A – puhas vesi, B – defenoleeritud vesi, C – õlitustatud vesi.

Tihedus, eelkõige **kuivtihedus**, võimaldab hinnata, kas katseperioodil toimus materjali olulist tihenemist. Kuna kuivtihedus ei sõltu veesisaldusest, on Joonisel 3 kujutatud segude kuivtiheduse muutumist. Kõikidel segudel on näha mõningast kuivtiheduse vähenemist, mis näitab, et materjal ei ole tsementeerumise käigus tihenunud, vaid väiksel määral hoopis paisunud. Need erinevused pole aga absoluutväärtusi vaadates väga olulised, eriti

arvestades seda, et üksikute katsekehade tulemused varieeruvad suuresti (Lisad 1, 2, 3). Osadel, just suurema veesisaldusega, proovidel jälgitav kuivtiheduse tõus (7. ja 28. päeva vahel) võib olla seletatav tsementeerivate faaside intensiivsema moodustumisega, kuid põhjalike järelduste jaoks on see kasv liiga väike.

Küll aga tuleb välja tendents, et kõige suuremad kuivtihedused on 100% veeküllastusastmega proovidel ja kõige madalamad väärtused 50% veeküllastusastmega proovidel. See on nii, kuna 100%lise segu oli voolav ja vesine, seega sai see paremini tiheda ja seetõttu tulid kuivtiheduse väärtused suuremad. Veeküllastusastmel 50% oli segu kuiv ja 75% proov sarnanes 50% küllastusele, oli samuti pude ja kuiv. Kuivad ja pudedad segud ei saa nii kergelt tiheneda kui voolavad segud ja seetõttu on esimestel kuivtihedus väiksem.



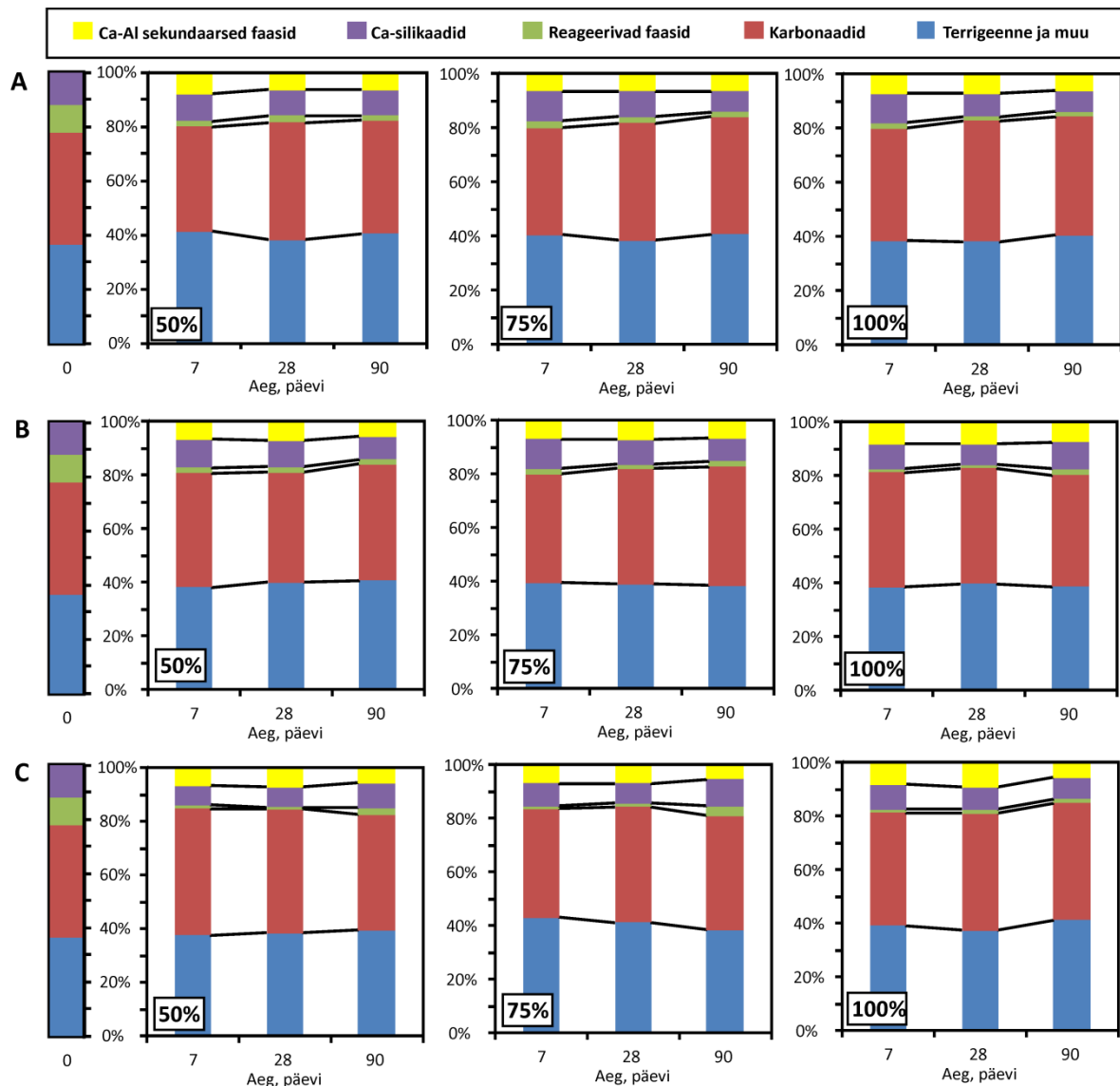
Joonis 3. Erinevate vetega segatud TSK tuha keskmine kuivtihedus 7, 28 ja 90 päeval. A – puhas vesi, B – defenoleeritud vesi, C – õlitustatud vesi.

4.3 Mineraloogiline koostis

TSK tuha segamisel erinevate vetega toimuvad mineraloogilises koostises muutused, mis põhjustavad materjali tsementeerumist, mistõttu seotakse individuaalsed tuha osakesed kokku ja tugevus suureneb. Detailne mineraalne koostis ja selle muutumine on toodud Lisas 4.

Värske kuiv TSK tuhk sisaldas 34,2% kaltsiiti, 16,3% kaaliumpäevakivi, 15,1% kvartsi ja 7,5% dolomiiti (Lisa 4). Kõik need mineraalid sisalduvad samuti töötlemata põlevkivis ja on jäänud termilise töötlemise käigus mustas tuhas muutumatuks. Termilise töötlemise käigus on tekkinud veel C2S (moodustab ka tsementeeruvaid faase), merviniit, akermaniit/meliliit, vollastoniit, lubi, portlandiit, oldhamiit, periklaas ja anhüdriit. Tsementeerumise käigus tekib hüdrokalumiit ja monosulfaat, mis on tugevuse kujunemisel olulised, ning osa kaltsiidist. Samu algse TSK tuha mineraloogilise koostise andmeid on kasutanud ka Lumiste (2014) ja Paaver (2014).

Joonisel 4 on mineraalid grupeeritud viite gruppi vastavalt nende omadustele. Ühe grupi moodustavad terrigeensed ja muud mineraalid. Sinna kuuluvad kvarts, K-päevakivi, illiit/K-vilk, anhüdriit, hematiit ja magnetiit. Selle grupi moodustavad mineraalid, mis sisalduvad ka põlevkivis. Need ei ole termilise töötlemise ega tsementeerumise käigus muutunud, esinevad kõikumised tulenevad lähtematerjalil looduslikust varieeruvusest. Järgmise grupi moodustavad kaltsiit ja dolomiit, mis on karbonaatsed mineraalid ja on samuti põlevkivis olemas. Ka need ei ole termilise töötlemise käigus muutunud, kuid tuleb arvestada, et tsementeerumise käigus tekib lisaks sekundaarset kaltsiiti. Omaette grupi moodustavad veel faasid, mis on põlevkivi termilised töötlemisel tekkinud. Sinna kuuluvad C2S, merviniit, akermaniit/meliliit ja vollastoniit. Osa neist moodustab hüdratiseerumisel tsementeeruvaid faase. Hüdrokalumiit ja monosulfaat tekivad tsementeerumise käigus ja on olulised tugevuse kujunemisel, need kuuluvad Ca-Al sekundaarsesse faasi. On veel ka reageerivad faasid, kuhu kuuluvad lubi, portlandiit, oldhamiit, periklaas ja anhüdriit. Nagu Ca-silikaadid, on ka need mineraalid tekkinud põlevkivi termilisel töötlemisel.



Joonis 4. Erinevate vetega segatud TSK tuha keskmine mineraalne koostis 7, 28 ja 90 päeval. A – puhas vesi, B – defenoleeritud vesi, C – õlitustatud vesi. Esimene tulp kujutab algse kuiva hüdratiseerumata TSK tuha koostist.

Joonisel 4 on kujutatud kõikide segude mineraloogilist koostist ning võrdlust algse hüdratiseerumata tuhaga. Nii kuival tuhal kui ka kõikidel proovidel, mis on segatud veega, moodustab kokku vähemalt kolmveerand massiprotsendist karbonaatne ning terrigeenne ja muu materjal, mis otseselt tsementeerumises ei osale (välja arvatud sekundaarne kaltsiit). Kõige suuremaks erinevuseks algse ja katses kasutatud segude vahel on Ca–Al sekundaarsetele faaside ilmumine alates 7. päevast. Ca–Al faasid tekivad tsementeerumise käigus ja on olulised tugevuse seisukohalt. Need täidavad pooriruumi ja seetõttu seovad setteosakesed ühtlaseks tsementeerunud tervikuks. Tsementeerumise käigus tekib ka osa kaltsiidist. Teiste mineraalide ja faaside puhul ei muutu tsementeerumise seisukohalt nende

sisaldus. Samuti on algses materjalis reageerivate mineraalide (lubi, portlandiit, oldhamiit, periklaas, anhidriit) hulk suurem ning see väheneb veega reageerides; peamiselt Ca-Al sekundaarse faasi tekkimise arvelt.

Erinevate vetega segatud TSK tuha proovidel erilisi erinevusi omavahel ei esine, samuti ei tule välja selget seost tsementeerivate faaside sisalduse ja veeküllastusastme vahel (Joonis 4). Väikeseks erinevuseks oli vaid 100% küllastuse juures veidi rohkem esinevaid sekundaarseid Ca-Al faase. Reageerivate faaside kõikumisi tuleks tõlgendada loodusliku kõikumisega, mis on põhjustatud lähtematerjali mõningasest heterogeensusest. Karbonaadid ning terrigeensed ja muud mineraalid kõiguvad ka algsel materjalil ja nende muutumine katseperioodi jooksul ei väljenda midagi tsementeerumise kohta.

Reoveed mõjutavad TSK tuha tsementeerumist ja tugevuse kujunemist positiivselt võrreldes kuiva tuhaga, millele pole lisatud vett, kuna TSK tuhk tsementeerub veega väga hästi. Kuid võrreldes defenoleeritud ja õlitustatud veega proove puhta vee proovidega, siis reoveed ei mõjuta kuidagi teistmoodi TSK tuha tsementeerumist ja tugevuse kujunemist kui puhas vesi ja järelikult ei ole tugevuse kujunemise seisukohast vahet, millist vett kasutatakse.

5. Kokkuvõte ja järeldused

Kukersiit, Eesti tähtsaim maavara, koosneb orgaanilisest ja mineraalsest osast. Põlevkivi kasutamisel on kolm põhisuunda, milleks on põletamine energeetilise kütusena, termiline töötlemine õli ja gaasi tootmiseks ja põlevkivi mineraalosa kasutamine. Termilise lagunemise tähtsaim saadus on põlevkiviõli, mille tootmisel TSK meetodil on jäägiks on must tuhk, mis on lähedane põlevkivituhale. TSK meetodit on hakatud rohkem kasutama ja seega tekib rohkem musta tuhka (varem kasutati teist tehnoloogiat, mille jääk oli poolkoks). Sellest lähtuvalt on bakalaureusetöö eesmärgiks uurida, kas erinevate reovete kasutamine mõjutab TSK tuha tsementeerumist ja tugevuse kujunemist.

Selleks tehti katsekehad kolme erineva veega: puhas vesi, defenoleeritud vesi ja õlitustatud vesi ning kolmel erineval veeküllastusastmel: 50%, 75% ja 100%. Katsekehad kiletati ja jäeti seisma. 7, 28 ja 90 päeva pärast määrati proovide survetugevus, veesisaldus, kuivtihedus ning mineraloogiline koostis.

Peamised tulemused ja järeldused:

1. Värske kuiva TSK tuha ja defenoleeritud vee kokkusegamisel toimus koheselt aktiivne reaktsioon – tekkis ammoniaak, eraldus tugev ebameeldiv lõhn. See põhjustab probleeme meetodi reaalsel rakendamisel.
2. Survetugevus kasvab ajaga, saavutades 90. päeval sõltuvalt algsest veeküllastusastmest väärtuse 0,8 kuni 6,5 MPa. Survetugevus sõltub otseselt algsest veeküllastusastmest – mida suurem see on, seda tugevamaks muutub ka materjal. Tugevuse kujunemine ei sõltunud oluliselt kasutatud vee tüübist.
3. Kõige suuremad kuivtihedused mõõdeti 100% veeküllastusastmega proovidel ja kõige madalamad väärtused 50% veeküllastusastmega proovidel, mis näitab, et suurema algse veesisaldusega materjal tiheneb paremini.
4. Tsementeerumise käigus tekivad Ca-Al sekundaarsed faasid (monosulfaat, hüdrokalumitt), mis põhjustavad tsementatsiooni ja tugevuse kasvu. Erinevate vete kasutamisel ei täheldatud erinevusi mineraloogilises koostises.
5. Tugevuse seisukohalt saab reostunud vett kasutada musta tuha tsementeerumiseks, kuid uurimist vajab segude leostuskäitumine.

Tänuavaldused

Soovin tänada kõiki abistajaid, kes aitasid praktilistelt töödel, et valmistada suur hulk katsekehasid. Suuremad abistajad olid Päärn Paiste, Peeter Paaver, Kalle Kirsimäe ja Kärt Üpraus. Samuti võlgnen tänu Kalle Kirsimäele, Jaan Aruväljale ja Päärna Paistele, kes abistasid XRD analüüside tegemisel.

Kuid kõige suuremad tänusõnad võlgnen kahtlemata oma mõistvale ja abivalmile juhendajale, Annettele.

Joanna Kõrtsmann

22.05.2014

Kasutatud kirjandus

- Aaloe, A., Bauert, H. & Soesoo, A., 2007. Kukersite oil shale. MTÜ GEOGuide Baltoscandia, Tallinn, 31 p.
- Aarna, A., 1989. Põlevkivi. Tallinn, „Valgus“, ilmunud sarjas „Mosaiik“, nr 49, 144 p.
- Coduto, D. P., 1999. Geotechnical engineering: principles and practices. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 759 p.
- Eesti Statistikaamet, 2014. Statistikaameti andmebaas, http://pub.stat.ee/px-web.2001/Dialog/varval.asp?ma=KK610&ti=J%C4%C4TMEBILANSS+J%C4%C4TMELIITM+J%C4RGI&path=../Database/Keskkond/08Surve_keskkonnaseisundi/02Jaatmete_teke/&lang=2
- Kahru, A. & Põllumaa, L., 2005. Environmental hazard of the waste streams of Estonian oil shale industry: an ecotoxicological review. Oil Shale, Vol. 23, 53–93.
- Kattai, V., Saadre, T. & Savitski, L., 2000. Eesti põlevkivi: geoloogia, ressurs, kaevandamistingimused. Eesti Geoloogiakeskus, Tallinn, 226 p.
- Kattai, V., 2003. Põlevkivi — õlikivi: levik, koostis, omadused, ressurs kasutamine. Tallinn, Eesti Geoloogiakeskus, 162 p.
- Liblik, V., Rätsep, A., Rull, E., Maalma, K., Pesa, M. & Murašova, J., 2008. VKG Oil AS tehnoloogiliste protsesside keskkonnamõju hindamise (KMH) aruanne. Tallinna Ülikooli Ökoloogia instituut, Kirde-Eesti osakond, Jõhvi, 132 p
- Lumiste, K., 2014. Kohtla-Järve veepuhasti reoveesette stabiliseerimine põlevkivi-õlitööstuse tahke soojuskandja (TSK) tuhaga. Bakalaureusetöö geoloogias. Tartu Ülikool, 25 p.
- Mõtlep, R., 2010. Composition and diagenesis of oil shale industrial solid wastes. Doktoritöö geoloogias. Tartu Ülikool, 48 p.
- Ots, A., 2004. Põlevkivi põletustehnika. Eesti Energia AS, Tallinn, 768 p.
- Paaver, P., 2014. Geopolymerization of the Estonian oil shale solid heat carrier retorting waste ash: changes in mineral-chemical composition and uniaxial compressive strength development. Bakalaureusetöö geoloogias. Tartu Ülikool, 45 p.
- Raukas, A. & Teedumäe, A. (eds), 1997. Geology and Mineral Resources of Estonia.

Estonian Academy Publishers, Tallinn, 436 p.

Ritso, K., Antons, P., Tähepõld, A., Soosaar, K., Pallo, T., Jüriado, K., Abiline, M., Taidre, K. & Sinnisov, L., 2013. Viru Keemia Grupp AS Põlevkiviõlide järeltöötluste kompleksi rajamise detailplaneering: Keskkonnamõju strateegilise hindamise aruanne. Estonian, Latvian & Lithuanian Environment OÜ (ELLE OÜ), Tallinn, 102 p.

Sedman, A., 2013. Strength and self-cementing properties of oil shale retorting wastes. Doktoritöö geoloogias. Tartu Ülikool, 43 p.

Talviste, P., Sedman, A., Mõtlep, R., & Kirsimäe, K., 2013. Self-cementing properties of oil shale solid heat carrier retorting residue. Waste Management and Research, Vol. 31, 641–647.

Veiderma, M., 2003. Estonian oil shale – resources and usage. Oil Shale, Vol. 20, 295–303.

Summary

Cementation and hydration of shale oil retorting solid heat carrier (SHC) ash from shale oil retorting using industrial wastewater

Organic rich sedimentary rock oil shale, called kukersite, can be considered as the most important mineral resource in Estonia. It is composed of mineral and organic part. Oil shale is burned in thermal power plants to produce electricity and retorted to produce shale oil. Due to its high content of mineral matter lot of hazardous solid waste is formed in oil shale processing.

Two methods are currently used in Estonian shale oil industry – gas generator method and solid heat carrier (SHC) method. The focus is shifting towards the latter one and thus the amount of SHC residue is increasing. SHC ash is blackish fine-grained material that contains 1–2% of organics and has good self-cementing properties when mixed with water. The most suitable landfilling technology of SHC ash is yet under development, but it is known that water has to be used in order to stabilize the material mechanically and avoid dusting.

In addition to solid waste industrial wastewater is formed during shale oil processing. Two types of wastewater form in huge quantities: dephenolated and deoiled water. The first forms in gas generator process and contains phenols, ketons, acids and ammonia at high concentrations. The deoiled water contains residues of shale oil; it has high BOD₇ value and elevated concentration of SO₄²⁻.

The amount of water that has to be used in SHC ash landfilling is huge, and it has raised the question if the industrial wastewater could be used instead of the clean groundwater. Thus the purpose of the current study was to evaluate, how the usage of dephenolated and deoiled waste water from shale oil processing affects the cementation properties of SHC ash compared to clean water.

Specimens were prepared using mixture of SHC ash and clean water, dephenolated and deoiled water. Different degrees of water saturation were used: 50%, 75% and 100%. The specimens were preserved in foil before the testing. Cementation was measured by compressive strength tests after 7, 28 and 90 days. Also water content, density and mineral composition were determined.

The main results and conclusions of the study are:

1. When dry SHC ash and dephenolated water were mixed, intensive ammonia formation was detected. This causes problems when implicating this method in practice.
2. The compressive strength increases in time reaching the maximum value of 0.8–6.6 MPa depending on the initial degree of saturation. The value of compressive strength depends mainly on the initial degree of saturation – the higher degree of saturation causes better cementing properties and vice versa. The compressive strength was not much influenced by the used water type.
3. The higher degree of saturation caused the better compaction of the material as the 100% saturated samples showed higher dry density values compared to other samples.
4. The cementation is mainly caused by secondary Ca-Al phases (monosulphate, hydrocalumite) that form during hydration and other reactions of unstable phases. There were no significant differences in the mineral composition of samples prepared different water types.
5. Based on the cementation and compressive strength values dephenolated and deoiled wastewater can be used to stabilize SHC ash. However, the leaching behavior should also be studied.

Lisad

Lisa 1. Erinevate vetega segatud TSK tuha proovide survetugevus, tihedus, kuivtihedus ja keskmine veesisaldus 7 päeva vanuselt. Proovide tähistus: A – puhas vesi, B – defenoleeritud vesi, C - õlitustatud vesi, 50, 75 ja 100 – veeküllastusastmed %-des.

7-PÄEVASED PROOVID, 20.02.2014				
Proov	Survetugevus, MPa	Tihedus, g/cm ³	Kuivtihedus, g/cm ³	Veesisaldus, %
A7-50-7	0,12	1,22	1,02	19,33
A7-50-8	0,28	1,30	1,30	
A7-50-9	0,31	1,29	1,29	
A7-50-10	0,28	1,33	1,33	
A7-50-11	0,20	1,27	1,27	
A7-75-8	1,32	1,69	1,29	31,33
A7-100-7	1,39	1,72	1,28	34,38
A7-100-8	1,32	1,73	1,73	
A7-100-9	1,29	1,71	1,71	
A7-100-10	1,21	1,72	1,72	
A7-100-11	1,17	1,72	1,72	
B7-50-7	0,33	1,21	1,02	17,81
B7-50-8	0,27	1,20	1,20	
B7-50-9	0,30	1,25	1,25	
B7-50-10	0,17	1,18	1,18	
B7-50-11	0,22	1,17	1,17	
B7-75-7	0,43	1,44	1,10	30,56
B7-75-8	0,33	1,42	1,42	
B7-75-9	0,43	1,46	1,46	
B7-75-10	0,47	1,46	1,46	
B7-75-11	0,34	1,48	1,48	
B7-100-7	0,87	1,70	1,24	36,92
B7-100-8	0,90	1,70	1,70	
B7-100-9	0,75	1,67	1,67	
B7-100-10	0,73	1,66	1,66	
B7-100-11	0,76	1,71	1,71	
C7-50-7	0,17	1,23	1,04	17,54
C7-50-8	0,23	1,24	1,24	
C7-50-9	0,17	1,23	1,23	
C7-50-10	0,21	1,22	1,22	
C7-50-11	0,25	1,26	1,26	
C7-75-7	0,31	1,40	1,07	30,69
C7-75-8	0,32	1,36	1,36	
C7-75-9	0,37	1,37	1,37	
C7-75-10	0,24	1,43	1,43	
C7-75-11	0,29	1,48	1,48	
C7-100-7	0,87	1,75	1,28	36,72
C7-100-8	0,95	1,70	1,70	
C7-100-9	0,80	1,69	1,69	
C7-100-10	0,86	1,73	1,73	
C7-100-11	0,97	1,69	1,69	

Lisa 2. Erinevate vetega segatud TSK tuha proovide survetugevus, tihedus, kuivtihedus ja keskmine veesisaldus 28 päeva vanuselt. Proovide tähistus: A – puhas vesi, B – defenoleeritud vesi, C - õlitustatud vesi, 50, 75 ja 100 – veeküllastusastmed %-des.

28-PÄEVASED PROOVID, 13.03.2014				
Proov	Survetugevus, MPa	Tihedus, g/cm ³	Kuivtihedus, g/cm ³	Veesisaldus, %
A28-50-8	0,42	1,22	1,20	12,64
A28-50-10	0,53	1,19	1,19	
A28-50-11	0,65	1,23	1,23	
A28-75-7	3,69	1,65	1,61	27,68
A28-75-11	4,35	1,67	1,67	
A28-100-7	3,93	1,68	1,63	30,79
A28-100-8	3,28	1,66	1,66	
A28-100-9	3,28	1,65	1,65	
A28-100-10	3,00	1,65	1,65	
A28-100-11	4,01	1,75	1,75	
B28-50-7	0,61	1,17	1,16	11,43
B28-50-8	0,80	1,20	1,20	
B28-50-9	0,39	1,16	1,16	
B28-50-10	0,51	1,14	1,14	
B28-50-11	0,48	1,12	1,12	
B28-75-7	0,93	1,32	1,29	18,24
B28-75-8	1,01	1,34	1,34	
B28-75-9	1,40	1,34	1,34	
B28-75-10	1,43	1,33	1,33	
B28-75-11	1,16	1,32	1,32	
B28-100-7	3,16	1,63	1,58	30,30
B28-100-8	2,84	1,68	1,68	
B28-100-9	3,37	1,63	1,63	
B28-100-10	2,99	1,60	1,60	
B28-100-11	2,96	1,63	1,63	
C28-50-7	0,69	1,19	1,18	11,39
C28-50-8	0,64	1,19	1,19	
C28-50-9	0,66	1,20	1,20	
C28-50-10	0,67	1,20	1,20	
C28-50-11	0,56	1,17	1,17	
C28-75-7	1,84	1,38	1,35	18,20
C28-75-8	1,25	1,37	1,37	
C28-75-9	0,93	1,31	1,31	
C28-75-10	1,06	1,35	1,35	
C28-75-11	2,05	1,40	1,40	
C28-100-7	3,18	1,67	1,62	30,74
C28-100-8	3,26	1,67	1,67	
C28-100-9	3,83	1,71	1,71	
C28-100-10	3,47	1,66	1,66	
C28-100-11	2,74	1,63	1,63	

Lisa 3. Erinevate vetega segatud TSK tuha proovide survetugevus, tihedus, kuivtihedus ja keskmine veesisaldus 90 päeva vanuselt. Proovide tähistus: A – puhas vesi, B – defenoleeritud vesi, C - õlitustatud vesi, 50, 75 ja 100 – veeküllastusastmed %-des.

90-PÄEVASED PROOVID, 14.05.2014				
Proov	Surve- tugevus, MPa	Tihedus, g/cm ³	Kuiv- tihedus, g/cm ³	Veesisal- dus, %
A90-50-7	1,85	1,22	1,11	10,09
A90-50-8	0,93	1,24	1,12	
A90-50-9	0,79	1,11	1,01	
A90-50-10	0,79	1,12	1,02	
A90-50-11	1,03	1,15	1,05	
A90-75-8	7,45	1,69	1,35	25,09
A90-75-10	5,75	1,68	1,34	
A90-75-11	5,71	1,70	1,36	
A90-100-7	5,54	1,69	1,29	30,65
A90-100-8	5,55	1,60	1,22	
A90-100-9	6,75	1,70	1,30	
A90-100-10	5,90	1,73	1,33	
A90-100-11	4,74	1,70	1,30	
B90-50-7	1,18	1,12	1,03	7,83
B90-50-8	1,87	1,16	1,08	
B90-50-9	1,19	1,14	1,06	
B90-50-10	1,66	1,14	1,06	
B90-50-11	1,24	1,17	1,09	
B90-75-7	1,54	1,28	1,12	14,15
B90-75-8	1,33	1,26	1,10	
B90-75-9	1,94	1,28	1,13	
B90-75-10	2,02	1,28	1,13	
B90-75-11	1,74	1,32	1,16	
B90-100-7	5,40	1,65	1,29	27,59
B90-100-8	7,07	1,63	1,28	
B90-100-9	6,36	1,62	1,27	
B90-100-10	4,24	1,65	1,30	
B90-100-11	5,49	1,57	1,23	
C90-50-7	1,62	1,27	1,17	8,17
C90-50-8	2,00	1,23	1,13	
C90-50-9	2,09	1,23	1,13	
C90-50-10	1,15	1,16	1,08	
C90-50-11	1,04	1,17	1,08	
C90-75-7	2,40	1,32	1,13	16,40
C90-75-8	2,07	1,32	1,13	
C90-75-9	1,80	1,31	1,12	
C90-75-10	1,36	1,33	1,15	
C90-75-11	1,68	1,32	1,13	
C90-100-7	5,80	1,63	1,30	25,72
C90-100-8	6,05	1,63	1,30	
C90-100-9	4,86	1,62	1,29	
C90-100-10	5,07	1,68	1,34	
C90-100-11	5,56	1,63	1,30	

Lisa 4. Alge hüdratiseerumata ja erinevate vetega segatud TSK tuha proovide mineraalne koostis 7, 28 ja 90 päeva vanuselt. A – puhas vesi, B – defenoleeritud vesi, C - õlitustatud vesi, 50, 75 ja 100 – veeküllastusastmed %-des.

Värske tuhk		A50				A75				A100			
	0	7	28	90		7	28	90		7	28	90	
Kvarts	15,1	15,3	14,2	14,8		15,5	14,3	14,3		14,1	14,8	16,0	
K-päevakivi	16,3	16,8	16,3	16,4		17,2	16,5	16,9		16,7	15,6	16,3	
Illiid/K-vilk	2,7	7,3	6,1	8,0		6,2	6,1	7,5		5,9	6,1	6,4	
Dolomiit	7,5	2,3	3,3	4,3		2,4	3,2	2,4		2,7	3,1	3,5	
Kaltsiid	34,2	36,6	39,9	37,8		36,6	40,1	40,3		38,4	41,0	40,0	
Lubi	0,8												
Portlandiit	0,5	0,6	1,4	0,3		1,1	1,2	0,7		0,7	0,5	0,7	
C2S	2,7	3,3	2,3	2,3		4,2	2,3	2,1		3,8	2,8	2,2	
Merviniit	3,8	3,3	2,8	1,9		2,7	2,8	1,8		2,8	2,4	1,7	
Akermaniit/Meliliit	3	1,0	2,6	2,7		2,6	2,6	2,8		3,0	1,9	2,1	
Vollastoniit	1,9	2,5	1,9	2,7		1,4	1,9	1,1		1,3	1,3	1,7	
Periklaas	3,5	1,4	1,0	1,3		1,4	1,0	1,1		1,4	1,2	1,2	
Hematiit	0,6	0,5											
Magnetiit	1,9	1,6	1,6	1,6		1,5	1,6	1,9		1,5	1,6	1,7	
Hüdrokalumiit		5,2	4,1	3,5		4,7	4,1	4,7		5,3	5,4	4,0	
Monosulfaat		2,8	2,3	3,1		1,7	2,3	1,5		1,6	1,7	2,1	
Anhüdriit	0,6												
Oldhamiit	4,9												
Värske tuhk		B50				B75				B100			
	0	7	28	90		7	28	90		7	28	90	
Kvarts	15,1	13,5	14,1	15,3		13,8	14,5	13,5		14,5	15,4	15,1	
K-päevakivi	16,3	16,2	16,4	16,5		17,6	15,9	16,5		15,5	16,5	16,3	
Illiid/K-vilk	2,7	7,0	7,8	7,4		6,5	6,9	6,9		6,7	6,3	5,9	
Dolomiit	7,5	3,5	3,3	2,3		3,9	4,5	3,3		4,1	4,1	3,1	
Kaltsiid	34,2	39,0	37,7	40,9		36,6	38,5	40,9		39,1	39,1	38,7	
Lubi	0,8												
Portlandiit	0,5	0,9	1,0	0,5		1,2	0,6	1,2				0,7	
C2S	2,7	3,4	2,7	2,0		3,4	2,3	1,8		3,0	2,1	2,9	
Merviniit	3,8	2,6	2,6	1,6		3,1	2,2	2,2		2,5	2,2	2,6	
Akermaniit/Meliliit	3	2,5	2,5	2,9		2,5	2,1	2,4		0,7	0,6	2,2	
Vollastoniit	1,9	2,0	2,1	1,9		2,2	2,6	2,0		3,0	2,8	2,4	
Periklaas	3,5	1,1	1,1	1,3		0,8	1,2	1,1		1,4	1,4	1,4	
Hematiit	0,6						0,6			0,8	0,5		
Magnetiit	1,9	1,6	1,6	1,4		1,7	1,5	1,5		1,2	1,5	1,5	
Hüdrokalumiit		4,2	4,6	3,3		4,3	4,3	4,2		4,9	5,1	4,9	
Monosulfaat		2,3	2,4	2,2		2,6	2,9	2,3		3,3	3,2	2,7	
Anhüdriit	0,6												
Oldhamiit	4,9												
Värske tuhk		C50				C75				C100			
	0	7	28	90		7	28	90		7	28	90	
Kvarts	15,1	13,8	14,2	14,9		15,5	15,3	13,3		16,1	14,8	15,8	
K-päevakivi	16,3	16,3	16,0	17,6		17,9	17,2	17,0		15,0	15,4	17,0	
Illiid/K-vilk	2,7	5,8	6,4	5,1		7,6	7,0	6,3		6,7	5,7	7,1	
Dolomiit	7,5	5,7	5,3	4,3		4,3	3,7	2,8		5,2	5,0	3,7	
Kaltsiid	34,2	41,2	40,8	38,5		36,4	39,6	39,4		37,4	39,0	39,8	
Lubi	0,8												
Portlandiit	0,5			1,5				2,2				0,8	
C2S	2,7	2,6	1,9	2,5		2,7	1,8	3,3		3,0	2,8	2,7	
Merviniit	3,8	1,5	2,2	3,1		2,4	1,9	2,7		2,2	1,9	1,2	
Akermaniit/Meliliit	3	0,8	0,7	1,9		0,7	1,2	2,8		0,7	0,5	1,7	
Vollastoniit	1,9	2,1	2,6	1,5		2,7	2,5	1,2		3,3	3,2	2,4	
Periklaas	3,5	1,5	1,0	1,1		1,1	1,3	1,2		1,3	1,4	1,0	
Hematiit	0,6	0,7	0,7			0,9	0,7			0,8	0,6		
Magnetiit	1,9	1,3	1,4	1,7		1,4	1,3	1,7		1,3	1,4	1,7	
Hüdrokalumiit		4,3	4,2	3,7		4,0	4,1	3,6		4,7	5,8	2,8	
Monosulfaat		2,5	3,0	1,9		3,0	2,9	1,6		3,6	3,6	2,7	
Anhüdriit	0,6												
Oldhamiit	4,9												

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Joanna Kõrtsmann

(sünnikuupäev: 17.09.1992)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Põlevkiviõlitööstuse tahke soojuskandja (TSK) tuha tsementeerumine tööstusliku reovee kasutamisel“, mille juhendaja on Annette Talpsep,
 - 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 23.05.2014